

SEMIRATA-MIPA Mei 2009

di :

Universitas Syiahkuala

N A D



JUDUL :

**PERBANDINGAN KEMAMPUAN EKSTRAKSI ANTARA
PELARUT ORGANO PHOSPHOR DENGAN PELARUT
AMINA TERSIER RANTAI PANJANG
UNTUK MEMISAHKAN ASAM-ASAM KARBOKSILAT
DARI LIMBAHCAIR INDUSTRI GULA TEBU**

Oleh :

Dr.Agus M.H. Putranto, D.E.A

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BENGKULU
2009**

ABSTRAK

Perbandingan Kemampuan Ekstraksi Antara Pelarut Organo Phosphor Dengan Pelarut Amina Tersier Rantai Panjang Untuk Memisahkan Asam-Asam Karboksilat Dari Limbah Cair Industri Gula Tebu

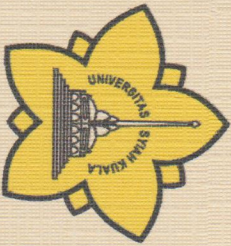
Oleh :

Dr. Agus M.H. Putranto, DEA

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Bengkulu.*

Penelitian ini bertujuan untuk mengurangi polusi lingkungan yang dihasilkan oleh limbah cair industri gula tebu, dan memanfaatkannya sebagai bahan dasar industri makanan dan farmasi. Metode yang dipergunakan berdasarkan pada mekanisme reaksi pada ekstraksi terhadap asam-asam karboksilat dengan pelarut organo phosphor dan pelarut amina tersier rantai panjang. Hal ini bermanfaat untuk mengekstraksi limbah cair yang mengandung gugus yang bersifat hidrofil dan lebih sukar menguap daripada air. Apabila dibandingkan dengan metode pengendapan yang konvensional untuk larutan dengan konsentrasi asam yang tinggi, maka metode ini lebih cocok untuk larutan dengan konsentrasi asam-asam karboksilat kurang dari 3%. Berdasarkan dari limbah cair agroindustri nyata, maka pada penelitian ini dipergunakan limbah model yang berisi 5 g/l asam laktat, asam malat dan asam sitrat dalam larutannya. Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia FMIPA-UNIB dengan menggunakan berbagai konsentrasi pelarut mulai dari 30 % - 80 % volume TEF dalam campuran dengan Dodekan sebagai diluen serta penggunaan TAA, pada konsentrasi mulai dari 0,2 M - 0,7 M, dicampur dengan 1-Oktanol sebagai diluen. Pengurangan massa jenis dan viskositas yang dimiliki pelarut, berkat adanya diluen akan sangat membantu dalam proses ekstraksi dan transfer massa. Persentase asam terekstraksi pada fasa organik dalam rasio pelarut secara volumetri telah ditentukan dalam penelitian ini, yaitu kemampuan maksimum pelarut TEF pada 80% v/v mencapai 51,6 % dan untuk pelarut TAA pada konsentrasi 0,5 M mencapai 79,45%. Selanjutnya dari sifat ketidak larutan dalam air dan kemampuan ekstraksinya, TEF dan TAA, dapat dipromosikan sebagai ekstrakstan untuk penggunaan dalam industri. TAA adalah pelarut yang lebih kuat untuk memisahkan asam-asam karboksilat dari limbah cair industri gula daripada TEF.

Kata Kunci : Ekstraksi Cair-cair; asam laktat, malat dan sitrat; Pengekstraksi TEF dan TAA; perlindungan lingkungan dan polusi perairan.



Universitas Syiah Kuala

SERTIFIKAT

Badan Kerjasama Perguruan Tinggi Negeri Wilayah Barat
(BKS PTN-B) Bidang Ilmu MIPA

Memberikan Penghargaan Kepada

Agnus MHA Putranta

Sebagai Pemakalah

Pada Acara :

SEMINAR NASIONAL DAN RAPAT TAHUNAN BIDANG ILMU MIPA

Tema: Aktualisasi Penelitian Bidang Sains Untuk Optimalisasi Potensi

Sumber Daya Alam Bagi Peningkatan Ekonomi Masyarakat

Di Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Syiah Kuala

Banda Aceh, Tanggal 4-5 Mei 2009



BKS PTN Barat
Koordinator Bidang Ilmu MIPA,
Dr. Mustanir, M.Sc
NIP.132059312



BKS PTN BARAT
Bidang Ilmu MIPA

Banda Aceh, 5 Mei 2009
Ketua Panitia,

[Signature]

Dr. Syahrul Nur Madjid, M.Si
NIP. 132090408

PENDAHULUAN

Bagaikan dua sisi mata uang, kemajuan teknologi telah memberi sisi positif bagi kesejahteraan manusia berupa kemudahan di segala bidang dalam memenuhi kebutuhan hidupnya di muka bumi ini. Namun disisi lain dampak negatif dari kemajuan teknologi telah mengakibatkan kerusakan lingkungan cukup serius. Sebagai contoh, manusia dalam mengeksplorasi alam, menggunakan teknologi tidak ramah lingkungan, kemudian membuang limbahnya ke perairan, tanpa melalui perlakuan terlebih dahulu, sehingga meninggalkan polutan sangat berbahaya bagi flora maupun fauna yang hidup di perairan tersebut. Apabila flora dan fauna yang telah terkontaminasi oleh polutan kemudian dikonsumsi oleh manusia, maka akhirnya manusia juga yang akan menanggung resikonya.

Pembuangan limbah cair dari hasil produksi agroindustri seperti industri gula tebu ternyata mengandung asam-asam karboksilat dan asam lemak bebas termasuk didalamnya asam laktat, malat dan sitrat yang dapat mengganggu kelestarian lingkungan. Asam-asam karboksilat dan asam lemak bebas yang terlarut dalam limbah cair ini apabila dibiarkan, jelas akan mengganggu kehidupan biota yang ada diperairan. Oleh sebab, itu perlu dilakukan pengolahan terhadap limbah cair tersebut.

Teknik pengolahan limbah cair agroindustri dengan metoda pengomplekskan, pengendapan, destilasi, pertukaran ion dan lain sebagainya, telah dikenal sejak dulu. Namun, metoda-metoda tersebut dinilai tidak ekonomis. Dengan perkembangan sains dan teknologi, telah ditemukan cara pengolahan limbah cair tersebut, yaitu dengan metoda ekstraksi cair-cair/ *Liquid-liquid Extraction (LLE)*. Keunggulan metoda ini antara lain, pelarut organik yang dipergunakan dapat didaur ulang, sehingga dapat terus digunakan, asam-asam karboksilat hasil ekstraksinya dapat dipisahkan antara satu asam dengan lainnya dan memiliki kemurnian yang tinggi. Dengan demikian metoda ini bermanfaat ganda. Disamping dapat membersihkan lingkungan dari pencemaran asam-asam organik yang larut dalam limbah cair, asam-asam karboksilatnya dapat dijual kembali, sebab memiliki kemurnian yang tinggi.

Metoda ekstraksi cair-cair (*LLE*) inipun mengalami inovasi beberapa kali dalam hal penggunaan jenis pelarut organiknya. Mulai dari penggunaan alkohol, ketone, eter dan ester, yang kini dinilai memiliki daya ekstraksi rendah, ditandai dengan rendahnya harga koefisien partisinya. Nilai koefisien partisi (**m**) adalah merupakan perbandingan fraksi massa antara zat yang berada pada fasa organik

...an fraksi massa zat yang berada pada fasa air. Dengan diketemukannya pelarut organik tipe organo phosphor dan amina tersier rantai panjang, maka persoalan tentang rendahnya harga koefisien partisi dapat teratasi. Dikarenakan, kedua tipe pelarut tersebut memiliki daya ekstraksi tinggi. Dengan mengetahui reaksi yang terjadi antara asam karboksilat dengan gugus fungsi yang ada dalam masing-masing pelarut ini, maka akan diketahui pelarut mana yang memiliki daya ekstraksi lebih tinggi.

Industri pengolahan gula tebu dalam produksinya menghasilkan asam-asam lemak yang larut dan tidak larut dalam air. Asam stearat, asam palmitat, asam linoleat, asam oleat adalah merupakan asam-asam lemak tidak bebas yang tidak larut di dalam air dan persentasenya cukup besar, sehingga asam-asam tersebut dapat dipisahkan dengan mudah yang sekaligus menjadi produksi utama. Sedangkan asam lemak bebas dengan rantai karbon pendek sebagai produksi tambahan dengan persentase kecil, kebanyakan larut di dalam air, sehingga sulit untuk dipisahkan. Hal ini yang biasanya diabaikan dan langsung dibuang sebagai limbah cair, sehingga mencemari lingkungan perairan. Maka dalam penelitian ini berhasil dipisahkan asam- asam karboksilat tersebut dari limbah cairnya, agar tidak mencemari lingkungan dan nantinya dapat dimurnikan untuk dijual lagi, sehingga dapat mengurangi biaya operasional penanganan limbahnya. Dalam penelitian ini dipergunakan limbah model dengan variasi persentase volume (v/v) pelarut organo fosfor terhadap diluentnya mulai dari 30 % - 80% (v/v) dan variasi konsentrasi pelarut amina tersier rantai panjang 0,2 M – 0,7 M terhadap campuran dengan diluentnya. Sedangkan pebandingan volume antara fasa organik (pelarut organik + diluent) dengan fasa airnya (larutan asam butirat dalam air) adalah 1 : 1. Campuran fasa organik dengan fasa air kemudian dikocok selama 3 jam sebagai proses kontak ekstrasinya, kemudian didiamkan selama 2 jam untuk penyempurnaan proses pemisahannya. Kemudian dianalisa pada fasa airnya untuk mengetahui kemampuan ekstraksi dari masing-masing pelarut organiknya.

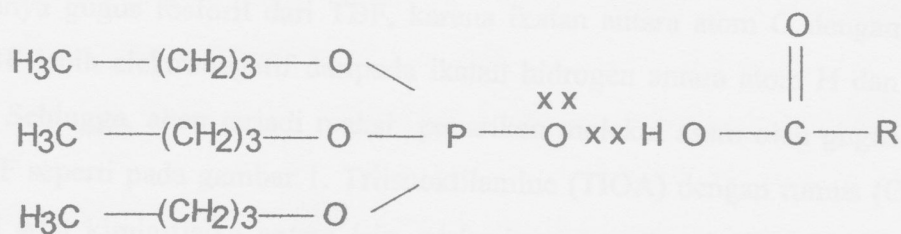
II. TINJAUAN PUSTAKA

Ekstraksi cair-cair / *Liquid-Liquid Extraction (LLE)*, adalah merupakan sistem pemisahan secara kimia-fisika dimana zat yang akan diekstraksi, dalam hal ini asam-asam karboksilat atau asam-asam lemak bebas yang larut dalam fasa air, dipisahkan

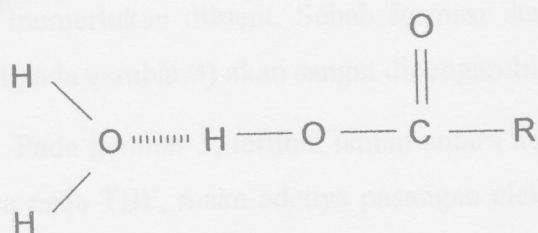
fasa airnya dengan menggunakan pelarut organik, yang tidak larut dalam fasa air, secara kontak langsung baik kontinyu maupun diskontinyu (Coeure et al, 1965). Konsentrasi asam yang larut dalam fasa air maksimum adalah 3 % , semakin encer/ kecil konsentrasi asam yang terlarut dalam fasa air proses ekstraksi akan semakin mudah.

Sistem ekstraksi cair-cair (*Liquid-liquid Extraction*) dengan menggunakan pelarut organik untuk memisahkan asam-asam organik, mendapatkan perhatian dikalangan para peneliti, beberapa tahun belakangan ini. Terutama pemakaian pelarut organo phosphor seperti, tributilfosfat (TBF), trietilfosfat (TEF) dan pemakaian amine tersier rantai panjang, misalnya triisooktilamine (TIOA), trialkilamin (TAA) (Tamada et al, 1990; Yang et al, 1991; Kirsch and Maurer, 1997). Mengingat pemakaian pelarut secara konvensional seperti, alkohol, ketone dan eter hanya menghasilkan koefisien partisi rendah, ditambah lagi pelarut tersebut banyak larut di dalam air, sehingga akan sangat merugikan (Kertes and King, 1986).

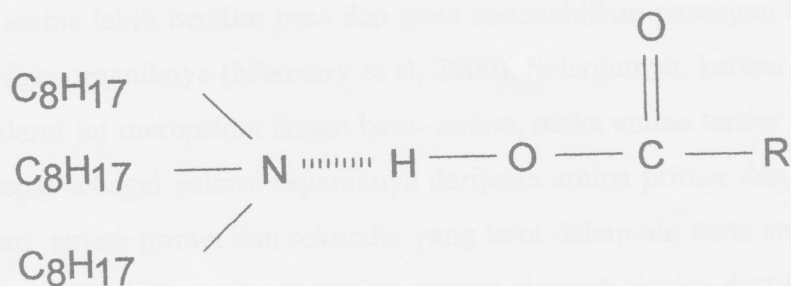
TBF dengan rumus $(CH_3 CH_2 CH_2 CH_2O)_3PO$ memiliki sifat kimia-fisika antara lain ; viskositas yang tinggi ($\mu = 3,56 \text{ mPa.s}$ pada 25°C) dan massa jenis mendekati satu ($\rho = 0,98 \text{ Kg.dm}^{-3}$ pada 25°C). Kedua sifat ini akan sangat menyulitkan dalam proses ekstraksi karena akan sukar untuk pemisahan fasa organik dan fasa airnya, maka untuk mengoptimalkan proses ekstraksi perlu digunakan pelarut organik tambahan sebagai diluent yang berfungsi untuk mempermudah proses pemisahan tersebut. Dodekana dengan rumus $CH_3 (CH_2)_{10} CH_3$ yang dipilih sebagai diluent dalam penelitian ini didasarkan pada sifatnya yang inert dan tidak larut dalam air, sehingga tidak merugikan karena kelarutannya dalam fasa air (Kertes and King, 1986).



Gambar 1 : Reaksi antara TBF/ TEF dengan asam Karboksilat



Gambar 2 : Ikatan hidrogen antara molekul air dengan asam karboksilat



Gambar 3 : Reaksi ikatan TIOA/ TAA dengan asam karboksilat

Pada gambar 1, terlihat dalam ikatan fosfor – oksigen sebagai gugus fosforil berfungsi sebagai basa Lewis yang lebih kuat daripada ikatan karbon – oksigen pada pemakaian pelarut konvensional, mengakibatkan peningkatan koefisien partisi pada pemisahan asam karboksilat dari fasa airnya (Duarte, et al, 1989; Faizal, et al, 1990; Smagghe, et al, 1991). Pemakaian diluent akan lebih sinergis dengan pelarut utama dalam hal ini TBF, apabila menggunakan diluent yang bersifat polar, walaupun memiliki daya ekstraksi lebih, namun kebanyakan diluent yang polar lebih banyak larut dalam air, sehingga akan merugikan proses ekstraksinya (Malmay et al, 2000).

Pada gambar 2, terlihat ikatan hidrogen yang terjadi antara molekul air dengan asam karboksilatnya. Ikatan hidrogen yang terjadi pada gambar 2, dapat dipatahkan oleh adanya gugus fosforil dari TBF, karena ikatan antara atom O dengan atom P pada TBF lebih elektronegatif daripada ikatan hidrogen antara atom H dan O pada fasa air. Sehingga, akan terjadi reaksi penarikan molekul asam oleh gugus fosforil pada TBF seperti pada gambar 1. Triisooktilamine (TIOA) dengan rumus $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$ memiliki sifat kimia-fisika antara lain, viskositas yang tinggi ($\mu = 15 \text{ mPa.s}$ pada 20°C) dan massa jenis ($\rho = 0,816 \text{ Kg/dm}^3$ pada 20°C). Seperti keterangan diatas, selisih massa jenis yang baik untuk memudahkan proses pemisahan antara fasa organik dan fasa air adalah ($\Delta\rho \geq 0,1 \text{ Kg.dm}^{-3}$). Faktor ini akan memfasilitasi proses

pendapan dan stabilitas antar fasa. Seperti halnya pada TBF, pemakaian TIOA pun masih memerlukan diluent. Sebab formasi ikatan asam karboksilat- amina (seperti terlihat pada gambar 3) akan sangat dipengaruhi jenis diluent yang dipergunakan.

Pada gambar 3, terlihat ikatan antara asam karboksilat dengan TIOA. Seperti halnya pada TBF, maka adanya pasangan elektron hampa (*lone pair electron*) pada atom nitrogen akan mampu mematahkan ikatan hidrogen antara atom O dan H seperti pada gambar 1. Sehingga, akan terbentuk ikatan antara asam karboksilat dengan TIOA seperti pada gambar 3. Apalagi dengan adanya diluent akan menyebabkan gugus amine lebih bersifat basa dan akan menstabilkan pasangan ion yang terbentuk dalam fasa organiknya (Marmary et al, 2000). Selanjutnya, karena kekuatan ekstraksi dari pelarut ini merupakan ikatan basa- amina, maka amina tersier merupakan pilihan yang tepat sebagai pelarut organiknya daripada amina primer dan sekunder. Apalagi sifat dari amina primer dan sekunder yang larut dalam air, serta amina sekunder akan membentuk amida pada pencucian pelarut dengan sistem destilasi. Hal ini hanya akan menaikkan biaya produksinya. Polaritas diluent akan sangat berpengaruh pada proses ekstraksinya, semakin polar diluent yang dipergunakan akan semakin besar daya pemisahannya (King, C.J, 1993). Dalam penelitian ini akan digunakan 1-oktanol sebagai diluent yang sudah terbukti dapat meningkatkan daya ekstraksi dari amina tersier. Disamping itu komposisi campuran (pelarut- diluent) juga akan sangat mempengaruhi daya ekstraksinya.

Analog dengan sifat kimia – fisika dari jenis pelarut organo fosfor, maka pada penelitian akan dibandingkan kemampuan ekstraksinya antara Tributilfosfat (TBF) dengan Trietilfosfat (TEF). Sedangkan untuk jenis pelarut organik amina rantai panjang, akan dibandingkan kemampuan ekstraksinya antara Triisooktilamina (TIOA) dengan Trialkilamina (TAA). Dari hasil penelitian sebelumnya, pada ekstraksi limbah cair industri gula menunjukkan bahwa, besarnya konsentrasi asam karboksilat dalam fasa air akan mempengaruhi harga koefisien partisinya (Putranto, 2000). Dalam penelitian ini diterapkan untuk mengekstraksi larutan model yang terdiri dari asam laktat, asam malat dan asam sitrat yang larut dalam limbah cair industri gula tebu, pada konsentrasi 5 g/L (0,5 %). Hal ini masih berada dibawah kemampuan maksimum ekstraksi cair-cair, yaitu sebesar 3% (b/v). Pada penelitian dengan menggunakan pelarut jenis organo fosfor dan amina tersier rantai panjang, telah berhasil mengekstraksi asam laktat, asam malat dan asam sitrat, adalah merupakan asam –

mono, di dan tri karboksilat. Kemampuan ekstraksi dari kedua jenis pelarut tersebut (TBF & TIOA) akan meningkat seiring dengan kenaikan konsentrasinya pada campuran antara pelarut utama dan pendamping, hal ini juga akan dilihat pada pemakaian pelarut TEF + diluent dan TAA + diluent.

III. METODE PENELITIAN

Sesuai dengan batasan konsentrasi dalam sistem ekstraksi cair-cair, asam-asam karboksilat yang akan digunakan dalam penelitian ini sebaiknya tidak melebihi 3%, maka penelitian ini akan menggunakan konsentrasi 0,5 % dengan asumsi, semakin kecil konsentrasinya akan mempermudah proses pemisahannya. Yaitu dengan melarutkan 5 gram/liter air untuk tiap-tiap asam karboksilat yang dipergunakan. Adapun asam – asam yang akan digunakan dalam proses ekstraksi adalah Asam Laktat, Asam Malat dan Asam Sitrat, dimana asam-asam tersebut merupakan asam – asam karboksilat yang mengandung satu, dua dan tiga gugus karboksilat ($-COOH$), yang sekaligus sebagai variabel dalam penelitian ini.

Untuk mendapatkan harga koefisien partisi yang besar, sebaiknya dipergunakan pelarut sebanyak mungkin, namun karena perhitungan sifat viskositas dan besarnya massa jenis dari pelarut jenis organo phosphor dalam hal ini adalah TEF, akan dicampur dengan diluentnya dengan komposisi persentase (V/V) mulai dari 30% sampai dengan 70 % volume. Sedangkan untuk penggunaan pelarut amina tersier, dalam hal ini TAA juga akan dicampur dengan diluent dengan komposisi 0,2 M sampai dengan 0,7 M TAA dan untuk memfasilitasi secara hidrodinamik proses ekstraksinya, perlu ditambahkan sedikit pelarut yang inert seperti Heptane. Adapun perbandingan jumlah volume antara pelarut/ solvent pada fasa organik dengan zat terlarut/ dilute pada fasa cairnya adalah 1 : 1.

Secara garis besar jalannya penelitian ini dapat dibagi dalam dua tahap yaitu, tahap pertama ekstraksi dan tahap kedua adalah tahap analisis hasil ekstraksi.

p I. Ekstraksi:

A. Proses Ekstraksi dengan Pelarut TEF + Dodekana

- 50 ml campuran pelarut dan diluent di tambah dengan 50 ml larutan yang berisi asam karboksilat dalam air, dimasukkan dalam corong pemisah 250 ml dikocok secara kontinyu selama 3 jam dengan mesin pengocok otomatis. Kemudian diamkan campuran diatas agar terjadi keseimbangan dan distribusi pemisahan selama 1 – 2 jam.Selanjutnya pisahkan fasa cair dengan fasa organiknya.

- Menimbang 10 gram fasa cair kemudian titrasi dengan larutan 0,01 N, 0,1 N atau 1N NaOH dengan menggunakan Phenolphthaline (PP) sebagai indikatornya. Sebagai langkah awal penentuan kemampuan ekstraksi, sebelum analisa dengan HPLC. Kemudian encerkan fasa cair diatas hingga 100 kali, siapkan untuk dianalisis dengan HPLC. Dengan jumlah volume yang sama untuk dipersiapkan analisa dengan IR.

B. Proses Ekstraksi dengan Pelarut TAA + 1- Oktanol

- 50 ml campuran pelarut dan diluent di tambah dengan 50 ml larutan yang berisi asam karboksilat dalam air, dimasukkan dalam corong pemisah 250 ml dikocok secara kontinyu selama 3 jam dengan mesin pengocok otomatis. Kemudian diamkan campuran diatas agar terjadi keseimbangan dan distribusi pemisahan selama 1 – 2 jam.Selanjutnya pisahkan fasa cair dengan fasa organiknya.
- Memisahkan 10 ml fasa cair kemudian encerkan hingga 100 kali, siapkan untuk dianalisis dengan HPLC dan IR
- Ambil 10 ml fasa organik , masukkan kedalam corong pemisah yang lain, campurkan dengan 50 ml H_2SO_4 0,5 M. Lakukan reaksi dengan dikocok selama 30 menit, kemudian diamkan selama 15 menit. Ambil fasa cairnya dan persiapkan untuk dianalisa dengan HPLC.

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Secara garis besar jalannya penelitian ini dapat dibagi dalam dua tahap yaitu, tahap/ periode pertama, ekstraksi dengan menggunakan pelarut Organo fosfor yaitu TEF dengan diluen dodekana dan tahap/ periode kedua adalah tahap ekstraksi dengan menggunakan pelarut Amina tersier rantai panjang TAA dengan diluent 1- oktanol.

Kandungan gugus fosporil yang merupakan ikatan antara Oksigen dan Fosfor dalam TEF (Tri Etil Fosfat), berfungsi sebagai basa Lewis, adalah merupakan ekstrakstan yang lebih kuat daripada ekstrakstan yang mengandung gugus karbonil maupun hidroksil, sehingga dapat mengikat asam-asam karboksilat dalam limbah cair dari industri gula tebu. Dalam hal ini hanya asam-asam karboksilat yang tidak terdesosiasi saja yang dapat diikat oleh pelarut organo fosfor seperti TEF. Namun karena karakteristik TEF sebagai pelarut memiliki kelemahan, antara lain memiliki kelarutan yang lebih banyak daripada TBF (Tri Butil Fosfat), maka keberadaan pelarut pendamping (diluent) sangat diperlukan untuk meningkatkan daya ekstraksinya. Adapun persyaratan diluen yang baik adalah, memiliki harga viskositas dan massa jenis yang rendah serta bersifat polar. Sehingga dapat mempermudah transfer asam-asam organik dari fasa air ke fasa organik, yang dapat dibuktikan dengan kenaikan koefisien partisinya. Namun kebanyakan diluent polar banyak yang larut dalam air, maka hal ini sangat merugikan, karena proses produksinya menjadi tidak ekonomis. Sehingga penggunaan diluent dalam penelitian ini tetap menggunakan Dodekana, dengan pertimbangan diluen ini merupakan hidrokarbon alifatik yang inert dan tidak larut dalam air (Blumberg, R., 1988).

Transfer asam-asam karboksilat dari fasa air ke fasa organik sangat dipengaruhi oleh kekuatan asamnya, untuk asam-asam poli karboksilat besarnya koefisien partisi sangat tergantung dari harga derajat desosiasi pertamanya. Sedangkan untuk asam laktat yang merupakan asam lemah mono karboksilat, mengandung gugus fungsional lebih sedikit daripada asam polikarboksilat dan pH inisial lebih kecil dari pK_A nya, maka asam ini lebih mudah ditarik oleh pelarutnya. (Kertes A.S., King C.J., 1986) (Yang S.T., White S.A., Tsiung Hsu S., 1991).

Dari hasil penelitian nampak bahwa semakin tinggi persentase volume TEF akan semakin meningkatkan harga koefisien partisinya. Hal ini bisa diterima,

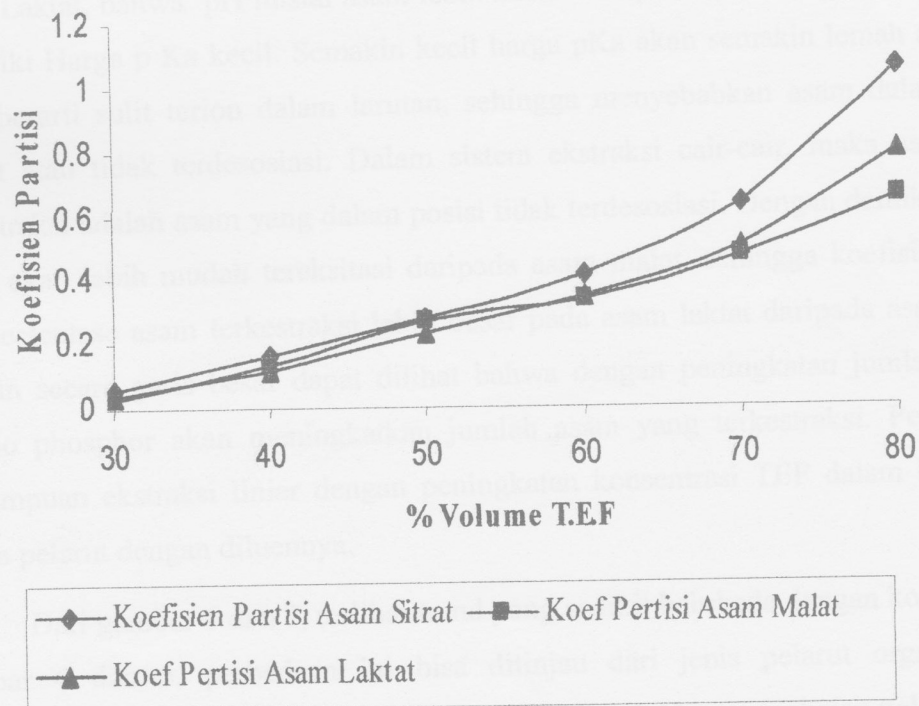
semakin besar konsentrasi ekstrak akan menaikkan daya ekstraksinya. Namun perlu diingat bahwa, semakin besar konsentrasi pelarut TEF, akan meningkatkan pula viskositas pelarut pada organiknya dan kelarutan dari pelarut tersebut dalam fasa airnya. Hal ini akan berakibat pada proses dekantasi antara fasa organik dan fasa air akan makin sulit terpisah, yang akhirnya akan menambah waktu dekantasi menjadi lebih lama. Di lain pihak dengan menaikkan volume pelarut, akan meningkatkan biaya operasionalnya, sehingga akan merugikan pihak industri sebagai pengolah limbah. Untuk itu dalam penelitian ini dibatasi dengan penggunaan pelarut TEF hingga maksimum 80 % v/v.

Dari hasil penelitian nampak bahwa besarnya koefisien partisi dari ketiga asam-asam organik (asam laktat, asam malat dan asam sitrat) meningkat seiring dengan bertambahnya volume TEF dalam campuran pelarut dengan diluent (dodekana). Kenaikan tersebut merambat secara linier sesuai dengan pertambahan jumlah volume TEF nya. Yaitu, mulai dari 0,06 untuk asam sitrat, 0,03 untuk asam malat dan 0,04 untuk asam laktat pada 30 % v/v TEF hingga 1,06 untuk asam sitrat, 0,65 untuk asam malat dan 0,8 untuk asam laktat pada 80% v/v TEF. Apabila ditinjau dari jumlah gugus karboksilat yang dimiliki oleh masing-masing asam organik, maka asam sitrat adalah asam dengan tiga gugus karboksilat, asam malat dengan dua gugus karboksilat dan asam laktat dengan sebuah gugus karboksilat. Disini tampak bahwa asam sitrat lebih mudah tertarik/ ter-ekstraks daripada asam lainnya, hal ini dapat dimengerti bahwa dengan tiga buah gugus karboksilat akan dapat mengikat gugus fosforil lebih banyak daripada asam lainnya, sehingga menghasilkan koefisien partisi yang lebih besar. Namun apabila dibandingkan antara asam malat dan asam laktat, maka logikanya asam malat akan lebih mudah diekstraks oleh TEF daripada asam laktat, apabila ditinjau dari kandungan gugus karboksilat yang dimilikinya. Tetapi kenyataannya asam laktat memiliki koefisien partisi lebih besar daripada asam malat. Hal ini disebabkan pH inisial lebih kecil dari pKA nya, maka asam ini lebih mudah ditarik oleh pelarutnya (Gambar 4).

**Tabel 1 : Koefisien Partisi Asam-asam Karboksilat dengan Pelarut Organo
Phosphor + Diluen**

Persentase volume T.E.F.	Koef Partisi Asam Sitrat	Koef Partisi Asam Malat	Koef Partisi Asam Laktat
30	0.06	0.03	0.04
40	0.16	0.13	0.12
50	0.28	0.27	0.23
60	0.41	0.34	0.35
70	0.63	0.47	0.50
80	1.06	0.65	0.80

Koefisien Partisi Asam-Asam Karboksilat



**Gambar 4 : Koefisien Partisi Asam-Asam Karboksilat dengan Pelarut Organo
Phosphor + Diluen (Dodekana)**

Dari gambar 5 (Di bawah) nampak bahwa kenaikan persentase TEF akan meningkatkan pula daya ekstraksinya, hal ini dapat dimengerti dikarenakan dengan meningkatnya persentase pelarut (TEF) akan menaikkan daya ekstraksinya, seiring dengan hasil dari kenaikan koefisien partisinya. Besarnya Koefisien Partisi adalah merupakan salah satu indikator dari kemampuan pelarut tersebut dalam memisahkan polutan (asam-asam organik) dari fasa air ke fasa organiknya. Sehingga linieritas yang terjadi pada kenaikan harga koefisien partisi, akan menggambarkan pula linieritas kenaikan kemampuan ekstraksi dari pelarut tersebut, termasuk pada pelarut Amina tersier rantai panjang.

Dari Gambar 5 nampak pula bahwa, mulai pada 60 % v/v sampai dengan 80 % v/v TEF maka terjadi peningkatan kemampuan ekstraksi pada asam laktat, melebihi pada ekstraksi asam malat, walaupun apabila ditinjau dari jumlah gugus karboksilatnya, maka asam laktat memiliki gugus karboksilat tunggal/ lebih sedikit daripada asam malat dengan dua gugus karboksilat. Hal ini sesuai dengan sifat dari Asam Laktat, bahwa pH inisial asam lebih kecil dari pKa nya, berarti asam tersebut memiliki Harga p Ka kecil. Semakin kecil harga pKa akan semakin lemah asamnya, yang berarti sulit terion dalam larutan, sehingga menyebabkan asam dalam posisi sedikit atau tidak terdesosiasi. Dalam sistem ekstraksi cair-cair, maka asam yang terekstraksi adalah asam yang dalam posisi tidak terdesosiasi. Dengan demikian asam laktat akan lebih mudah tereksitasi daripada asam malat, sehingga koefisien partisi dan persentase asam terkestraksi lebih besar pada asam laktat daripada asam malat. Namun secara garis besar dapat dilihat bahwa dengan peningkatan jumlah pelarut organo phosphor akan meningkatkan jumlah asam yang terkestraksi. Peningkatan kemampuan ekstraksi linier dengan peningkatan konsentrasi TEF dalam komposisi antara pelarut dengan diluennya.

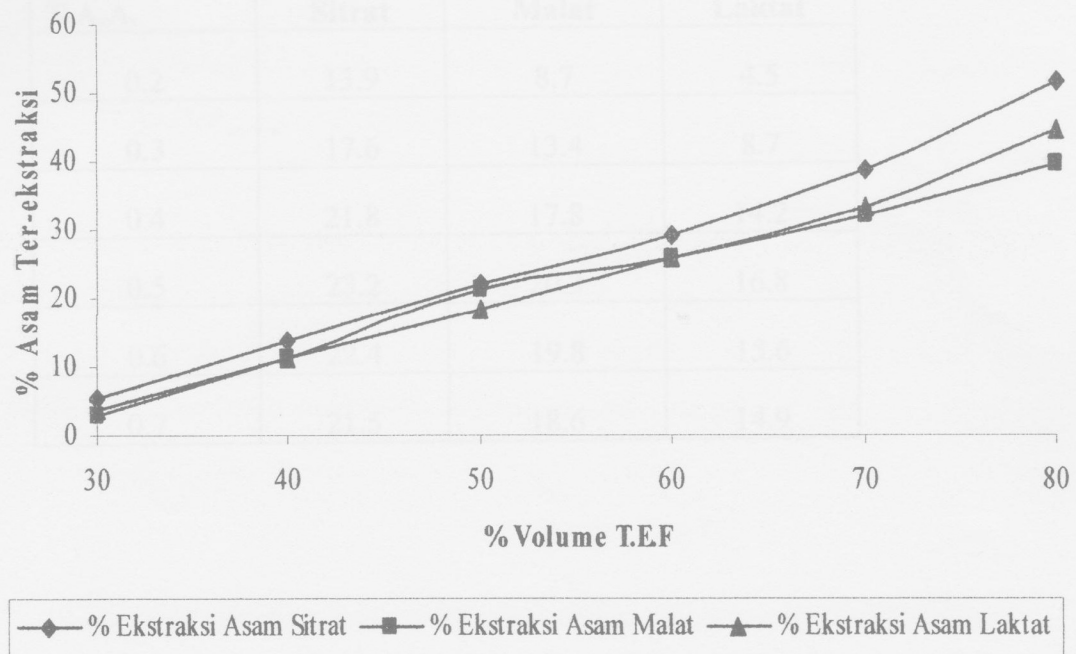
Dari gambar 6 dan 7, terlihat trend yang sedikit bebrbeda dengan kondisi pada gambar 4 dan 5, perbedaan ini bisa ditinjau dari jenis pelarut organik yang dipergunakannya, gambar di bawah (6 dan 7) menunjukkan pemakaian pelarut amina terseier rantai panjang. Baik pada koefisien partisi maupun pada peresentase asam-asam yang terkestraksi, ada semacam harga maksimum pada konsentrasi 0,5 M T.A.A. dalam campuran dengan diluent, 1-Oktanol. Hal ini dapat dijelaskan, bahwa pemakaian Amina tersier rantai panjang seperti TAA(Triiso Alkil Amin) adalah merupakan basa lemah, pada konsentrasi 0,5 M adalah merupakan kondisi yang cocok

untuk menaikkan sedikit pH dari fasa organik, sehingga pada konsentrasi ini, akan lebih banyak asam yang tertarik oleh suasana basa dari TAA tersebut.

Tabel 2 : Ekstraksi Asam-asam Karboksilat dengan Pelarut Organo Phosphor + Diluen

Persentase (%) volume T.E.F.	% asam Sitrat terekstraksi	% asam Malat terekstraksi	% asam Laktat terekstraksi
30	5.60	2.80	3.70
40	13.80	11.43	11.10
50	22.16	21.38	18.50
60	29.20	25.64	25.90
70	38.70	32.05	33.30
80	51.60	39.44	44.40

Ekstraksi Asam-asam Karboksilat



Gambar 5 : Persentase Ekstraksi Asam-Asam Karboksilat dengan Pelarut Organo Phosphor + Diluen (Dodekana)

Apabila dibandingkan antara gambar 1 dan 3, nampak bahwa koefisien partisi yang diperoleh dari pemanfaatan pelarut organo phosphor dengan pelarut amina tersier rantai panjang, maka koefisien partisi untuk pelarut amina tersier rantai panjang (TAA) lebih besar daripada menggunakan pelarut organo phosphor (TEF). Hal ini sesuai dengan penjelasan pada Tinjauan Pustaka, bahwa sifat basa pada amina dari TAA akan lebih kuat menarik dan memutuskan ikatan hidrogen pada asam-asam karboksilat saat larut dalam air sebagai polutan, dibandingkan dengan pelarut TEF. Pada konsentrasi maksimum dengan TEF (80%) v/v harga koefisien partisinya adalah 1,06. sedangkan pada 0,5 M TAA, hasilnya 21,5. Hal ini akan mencerminkan pula pada persentase ekstraksi asamnya, dari fasa air ke fasa organik.

Tabel 3 : Koefisien Partisi Asam-asam Karboksilat dengan Pelarut Amina Tersier Rantai Panjang + Diluen

Konsentrasi T.A.A.	Koefisien Partisi		
	Sitrat	Malat	Laktat
0.2	13.9	8.7	4.5
0.3	17.6	13.4	8.7
0.4	21.8	17.8	14.2
0.5	23.2	20.3	16.8
0.6	22.4	19.8	15.6
0.7	21.5	18.6	14.9

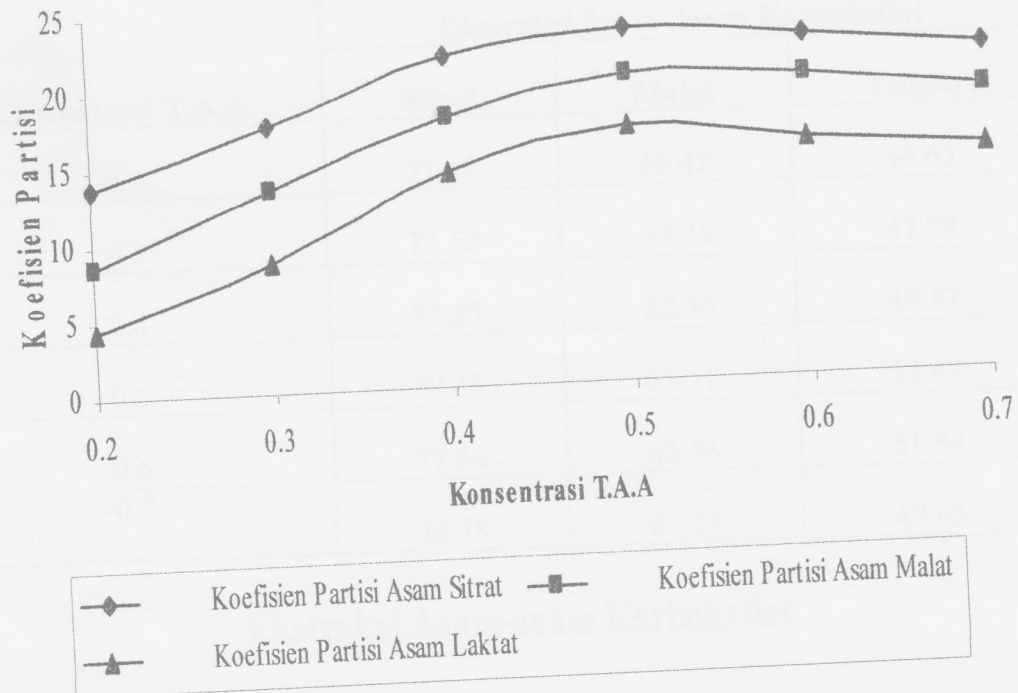
Koefisien Partisi Asam-asam Karboksilat



Gambar 6 : Koefisien Partisi Asam-Asam Karboksilat dengan Pelarut Amina Terseier Rantai Panjang + Diluen (1- Oktanol))

Sedangkan apabila kita bandingkan antara gambar 2 dan 4, nampak bahwa persentase maksimum asam yang terekstraks, pada pelarut TEF adalah 51,6 % dan 79,45 % pada TAA, sehingga apabila dilihat pemakaian TAA lebih kuat untuk mengekstraksi asam-asam karboksilat daripada pemakaian pelarut TEF

Koefisien Partisi Asam-asam Karboksilat



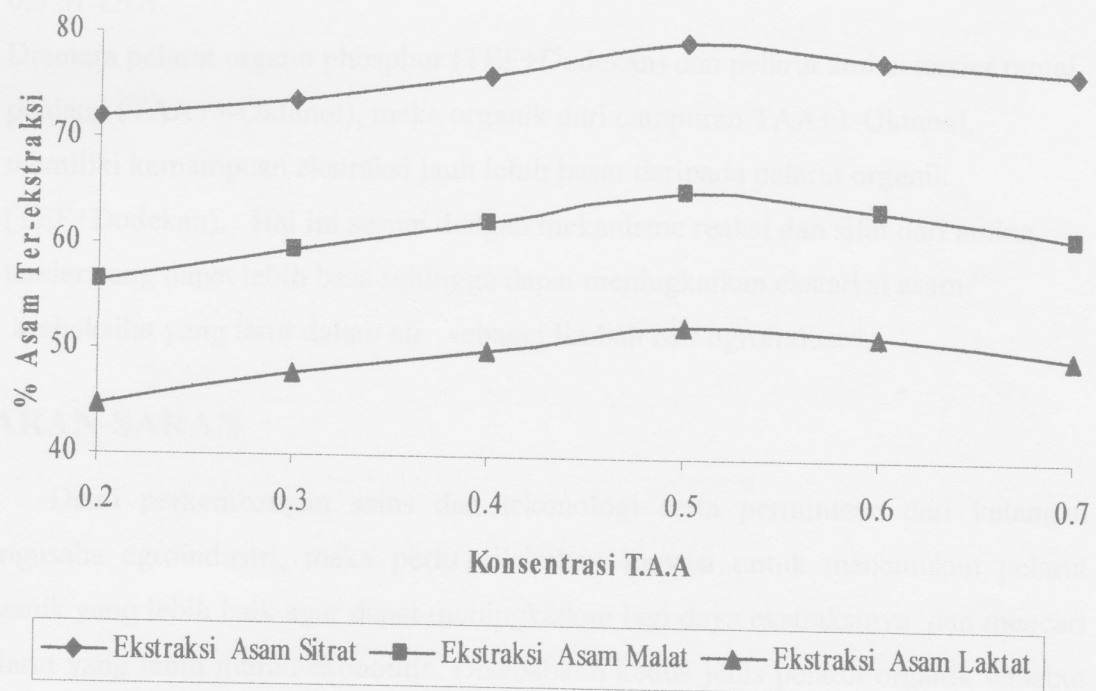
Gambar 6 : Koefisien Partisi Asam-Asam Karboksilat dengan Pelarut Amina Terseier Rantai Panjang + Diluen (1- Oktanol))

Sedangkan apabila kita bandingkan antara gambar 2 dan 4, nampak bahwa persentase maksimum asam yang terekstraks, pada pelarut TEF adalah 51,6 % dan 79,45 % pada TAA, sehingga apabila dilihat pemakaian TAA lebih kuat untuk mengekstraksi asam-asam karboksilat daripada pemakaian pelarut TEF

Tabel 4 : Ekstraksi Asam-asam Karboksilat dengan Pelarut Amina Tersier Rantai Panjang + Diluen

Konsentrasi T.A.A.	Ekstraksi Asam-Asam Karboksilat		
	Sitrat	Malat	Laktat
0.2	71.87	56.42	44.65
0.3	73.58	59.35	47.78
0.4	76.25	62.36	49.87
0.5	79.45	65.21	52.43
0.6	77.86	63.56	51.54
0.7	76.78	61.24	49.65

Ekstraksi Asam-asam Karboksilat



Gambar 7 : Persentase Ekstraksi Asam-Asam Karboksilat dengan Pelarut Amin Terseier Rantai Panjang + Diluen (1- Oktanol)

V. KESIMPULAN DAN SARAN

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa :

1. Ekstraksi cair-cair adalah merupakan cara yang baik untuk memisahkan asam-asam karboksilat dari limbah cair agroindustri karena bernilai ekonomis dan dapat membersihkan perairan dari polusi lingkungan.
2. Semakin tinggi persentase volume TEF dalam komposisi pelarut organo phosphor (TEF+Dodekan) akan dapat meningkatkan kemampuan ekstraksi terhadap asam-asam karboksilat yang terkandung dalam limbah cair industri gula tebu, dengan kemampuan ekstraksi maksimum 51,6 % pada konsentrasi 80% v/v TEF.
3. Semakin tinggi konsentrasi TAA dalam komposisi pelarut amina tersier rantai panjang (TAA+1- Oktanol) akan dapat meningkatkan kemampuan ekstraksi terhadap asam-asam karboksilat yang terkandung dalam limbah cair industri gula tebu, dengan kemampuan ekstraksi maksimum 79,45% pada konsentrasi 0,5 M TAA.
4. Diantara pelarut organo phosphor (TEF+Dodekan) dan pelarut amina tersier rantai panjang (TAA+1-Oktanol), maka organik dari campuran TAA+1-Oktanol, memiliki kemampuan ekstraksi jauh lebih besar daripada pelarut organik (TEF+Dodekan). Hal ini sesuai dengan mekanisme reaksi dan sifat dari amina tersier yang dapat lebih basa sehingga dapat meningkatkan ekstraksi asam karboksilat yang larut dalam air sebagai limbah cair agroindustri.

SARAN-SARAN

Demi perkembangan sains dan teknologi serta permintaan dari kalangan pengusaha agroindustri, maka perlu dilakukan inovasi untuk menemukan pelarut organik yang lebih baik agar dapat meningkatkan lagi daya ekstraksinya dan mencari pelarut yang lebih murah/ekonomis. Disebabkan kedua jenis pelarut organik tersebut diatas, disamping harganya yang sangat mahal, sangat sulit tersedia di pasaran. Sehingga, untuk penggunaan dalam jumlah besar (Skala Industri) akan terasa cukup membebani biaya produksinya. Walaupun asam organik hasil ekstraksi ini dapat dikumpulkan dan dijual dengan harga tinggi, sehingga dapat menutupi biaya pengolahan limbahnya.

DAFTAR PUSTAKA

- ACHOUR J., MALMARY G., PUTRANTO A., MOLINIER J., 1994,. Liquid-liquid Equilibria of Lactic Acid between Water and Tris (6-methylheptyl)amine and Tributyl Phosphate in various Diluents., *J.Chem.Eng.Data.*,39., 711-713.
- COEURE., PIERLAS R., FRIGNET G.,1965,. In"Extraction Liquid-Liquid", Transfers Of Materials, p 4-7.
- DUARTE.,M.M.L., LOZAR J., MALMARY G., MOLINIERJ.,1989, *J.Chem.Eng.Data.*, 34, 43-45.
- FAIZAL M., 1994"Recupération et Separation des acides oxalique et formique par ExtractionLiquid-Liquid". *Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.*
- HARJO R., 2007,. Hidrolisis Minyak kelapa sawit mentah dengan katalis HCl dan H- Zeolit . Skripsi S1, Kimia-FMIPA-UNIB
- JUANG R-S., HUANG R-H., 1997,.,*J.Chem.Eng.*, 65., 47-53.
- KERTES A.S., KING C.J.,1986 *Biotechnol.Bioeng.*, 28, 269-282.
- KING C.J.,POOLE L.J., 1991,.Regenration of Carboxylic acid-amine extracts by back - extraction with an organic solution of volatile amine. *Ind. Eng. Chem. Res.*30.,923-929.
- KING C.J., 1993,.Advance in separation techniques recovery of polar organics from aqueous solution. *11th International Congres of Chemical Engineering*, Chisa Praha.,Paper. P2.1, p 1062.
- KIRSCH T., MAURER G., 1993,., *J.Fluid.Phase.Equilibria.*, 131.,213-231.

- MALMARY G., ALBET J., PUTRANTO A., HAFIDA H., MOLINIER J.,
1998, Measurement of Partition Coefficients of Carboxylic Acids between
Water and Triisooctyl Amine Dissolved in Various Diluents., *J.Chem. Eng.
Data.*, 43., 849-851.
- MALMARY G., ALBET J., PUTRANTO A., HAFIDA H., MOLINIER J., 2000.,
Recovery of Aconitic and Lactic acids from simulated aqueous effluents of the
sugar- cane industry through liquid-liquid extraction., *J.Chem.Technol
Biotechnol.*, 75., 1-5.
- SMAGGE F., 1991., "Separation des acides tartrique et malique par extraction
Liquid- liquid Valorisation et Depollution des effluents viti-vinicoles", *Thèse
de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.*
- TAMADA J.A., KING C.J., 1990., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29., 1327-1333.
- WENNERSTEN R., 1980., *Proc. Int. Solv. Ext Conf.*, 2, Paper 80-83.